

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233833

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

H01L 35/08

H01L 35/16

(21)Application number : 10-029383

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 12.02.1998

(72)Inventor : YASHIMA ISAMU
FUDA RYUMA

(54) THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric conversion module having a high bonding strength between a copper electrode and a thermoelectric conversion element without lowering the thermoelectric characteristics of the thermoelectric conversion element.

SOLUTION: This thermoelectric conversion module is provided with a thermoelectric conversion element, which is formed by sintering a thermoelectric conversion material containing at least two or more kinds selected from bismuth, tellurium, selenium and antimony and also containing a depant if necessary, and a copper electrode. At this point, the thermoelectric conversion element and the copper electrode are coupled by a junction layer consisting of tin- bismuth or bismuth which is brought into the state of paste using a non-aqueous organic solvent. It is desirable that the thickness of the junction layer is 0.1 to 100 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233833

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int. Cl. ⁶

H01L 35/08
35/16

識別記号

F I

H01L 35/08
35/16

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-29383

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月12日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社
東京都品川区大崎 1 丁目11番 1 号

(72) 発明者 八島 勇

埼玉県上尾市原市1380-1 三井金属社宅
B 507

(72) 発明者 附田 龍馬

埼玉県上尾市原市1419-1 三井金属富士
見寮

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

(54) 【発明の名称】 熱電変換モジュール

(57) 【要約】

【課題】 熱電変換素子の熱電特性を低下させることなく、銅電極と熱電変換素子とが高い接合強度を有する熱電変換モジュールを提供する。

【解決手段】 ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも2種以上及び必要に応じてドーパントを含有した熱電変換材料を焼結した熱電変換素子と銅電極とを備えた熱電変換モジュールであって、上記熱電変換素子と銅電極とが、非水系有機溶媒でペースト化されたスズ-ビスマス又はビスマスからなる接合層により接合されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも 2 種以上及び必要に応じてドーパントを含有した熱電変換材料を焼結した熱電変換素子と銅電極とを備えた熱電変換モジュールであって、上記熱電変換素子と銅電極とが、非水系有機溶媒でペースト化されたスズービスマス又はビスマスからなる接合層により接合されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項 2】 上記接合層の厚みが $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 3】 上記スズービスマス又はビスマスが p 型又は n 型である請求項 1 又は 2 に記載の熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電変換モジュールに関し、詳しくは熱電変換素子の熱電特性を低下させることなく、銅電極と熱電変換素子とが高い接合強度を有する熱電変換モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、環境問題の観点から、脱フロン化への移行は急速に高まっている。ペルチェ効果を利用した熱電変換モジュールは、冷媒を用いない全固体型の冷却、発電モジュールであり、小型、軽量、精密制御が可能な熱電変換モジュールとして幅広く使用されている。このペルチェ効果を利用した熱電変換モジュールは、各種熱機関や工場の廃熱からの電力変換回収、小型の発電機、構造が簡易な冷暖房システム、冷蔵庫に有用であり、特に最近においては、マイクロエレクトロニクスの進歩と重なり、CPU の冷却モジュールとしてその需要が拡大している。

【0003】 熱電変換モジュールは、p 型と n 型の熱電能を有する熱電変換素子を、これに比べて電気抵抗率ははるかに小さく、熱伝導率が大きい金属電極とを接合層を介して接合するものである。この接合層を形成する技術が熱電変換モジュールを製造する上での重要な問題点の一つであり、これが高度で、しかも複雑な技術を要するため、熱電変換モジュールが高価となり、その汎用性の妨げとなっているのである。

【0004】 すなわち、この熱電変換素子と金属電極との接合は、充分な接合強度を有し、急速な加熱冷却の熱サイクルによって起こる熱歪みに耐えられること、また、高温で、接合界面での熱電変換素子とハンダ等との化学反応や拡散による劣化が起こりにくい接合を形成することが要求されている。

【0005】 熱電変換素子としては、使用温度域でできるだけ熱電能が大きく、電気抵抗率と熱伝導率が小さい材料が用いられ、比較低温ではビスマスーテルル系が好ましく用いられる。金属電極としては電気抵抗率が小

く、熱伝導率の高い銅電極が好ましく用いられる。

【0006】 このビスマスーテルル系熱電変換素子と銅電極の接合に用いられる接合層には、鉛ハンダを用いるが、鉛ハンダは熱電変換素子との間の濡れ性が悪いいため、鉛ハンダと熱電変換素子の間に無電解ニッケルメッキを介在させている。この無電解ニッケルメッキを用いているため、製造工程において乾燥工程を必要とするという問題が生じる。また、この無電解ニッケルメッキの存在が選択的な電極の形成の妨げとなっている。さらには、熱電変換素子の熱電特性を低下させるといった問題や高い接合強度が得られないといった問題も生じる。

【0007】 従って、本発明の目的は、熱電変換素子の熱電特性を低下させることなく、銅電極と熱電変換素子とが高い接合強度を有する熱電変換モジュールを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、検討の結果、熱電変換素子と銅電極の間に設ける接合層として、非水系有機溶媒でペースト化されたスズービスマス又はビスマスを用いることによって、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0009】 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも 2 種以上及び必要に応じてドーパントを含有した熱電変換材料を焼結した熱電変換素子と銅電極とを備えた熱電変換モジュールであって、上記熱電変換素子と銅電極とが、非水系有機溶媒でペースト化されたスズービスマス又はビスマスからなる接合層により接合されていることを特徴とする熱電変換モジュールを提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、熱電変換素子を形成する熱電変換材料として、ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも 2 種以上及び必要に応じてドーパントを含有する。

【0011】 この熱電変換材料においては、ビスマス、テルル、セレン及びアンチモンの少なくとも 2 種以上を組み合わせ、テルル化ビスマス、セレン化ビスマス、テルル化アンチモン、セレン化アンチモン、イオウ化ビスマス、イオウ化アンチモン等を材料とするものであり、これらを単独又は組み合わせて用いる。これらテルル化ビスマス、セレン化ビスマス等の単独多結晶材料又は固溶体多結晶材料は、例えばペルチェ素子等の冷却、発熱、発電の熱電変換素子の材料として用いられるものである。

【0012】 この熱電変換材料において、目的とする n 型熱電変換素子、p 型熱電変換素子を得るためのドーパントは、必要に応じて添加すればよい。このようなドーパントとしては、 BiF_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 、 BiI_3 、 TeCl_4 、 TeI_4 、 TeBr_4 、 SeCl_4

I_2 、 SeBr_2 、 SeI_2 、 SbF_3 、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 SbBr_3 、 Se 及び Te を挙げることができる。

【0013】本発明では、これら熱電変換材料をホットプレス等の処理によって熱電変換素子の焼結体を得るものである。

【0014】本発明では、金属電極として電気抵抗率が小さく、しかも熱伝導率が大い銅電極を用いる。

【0015】本発明においては、この熱電変換素子と銅電極の間に設ける接合層として、非水系有機溶媒でペースト化されたスズ-ビスマス又はビスマスを用いる。非水系溶媒としてはテレピネオール等が用いられるこのスズ-ビスマス又はビスマスはp型でもn型でもいづれでも良い。また、このスズ-ビスマス又はビスマスの粒径は $30\mu\text{m}$ 程度のものが使用可能である。さらに、接合層の厚みは $0.1\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。このような接合層を用いることによって、従来のように乾燥工程が不要なので工程が簡略化される。また、スクリーン印刷が可能なので、銅電極の選択的な形成が可能となる。さらには、熱電変換素子の高い熱電特性を維持し得ると共に、高い接合強度が得られる。

【0016】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【0017】実施例1

テルル化アンチモン(Sb 、 Te)とテルル化ビスマス(Bi 、 Te)とを85:15(重量比)の合金組成となるように、テルル、ビスマス、アンチモンのフレークを秤量した。秤量した材料は黒鉛ルツボにて、アルゴンガス中、 750°C 、2時間溶解し、目的組成の合金を得た。ヘキサン中で合金を振動ミルにて粉碎し、平均粒子径 $8\mu\text{m}$ の粉末を得た。次いで、 480°C 、1時間ホットプレス処理し、熱電変換素子を得た。この熱電変換素子の熱電特性(ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクタ)を表1に示す。

【0018】この熱電変換素子と銅電極を接合層を介して接合して熱電変換モジュールを作製した。接合層は、テレピネオールでペースト化されたn型ビスマス-スズをスクリーン印刷で厚さ $100\mu\text{m}$ に塗布して形成した。

【0019】得られた熱電変換モジュールにおける接合後の熱電変換素子の熱電特性(ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクタ)を表1に示すと共に、熱電変換素子と銅電極間の引張強度を表1に示す。

【0020】実施例2

接合層として、テレピネオールでペースト化されたn型ビスマス-スズをスクリーン印刷で厚さ $100\mu\text{m}$ に塗布して形成した以外は、実施例1と同様にして熱電変換モジュールを得た。接合前後の熱電変換素子の熱電特性(ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクタ)を表1に示すと共に、熱電変換素子と銅電極間の引張強度を表1に示す。

【0021】実施例3

接合層として、テレピネオールでペースト化されたp型ビスマス-スズをスクリーン印刷で厚さ $100\mu\text{m}$ に塗布して形成した以外は、実施例1と同様にして熱電変換モジュールを得た。接合前後の熱電変換素子の熱電特性(ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクタ)を表1に示すと共に、熱電変換素子と銅電極間の引張強度を表1に示す。

【0022】実施例4

接合層として、テレピネオールでペースト化されたp型ビスマス-スズをスクリーン印刷で厚さ $100\mu\text{m}$ に塗布して形成した以外は、実施例1と同様にして熱電変換モジュールを得た。接合前後の熱電変換素子の熱電特性(ゼーベック係数、比抵抗、パワーファクタ)を表1に示すと共に、熱電変換素子と銅電極間の引張強度を表1に示す。

【0023】

【表1】

			ペースト の種類	接 合 前			接 合 後			引張強度 (MPa)
				ゼーベック係数 α ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)	比抵抗 ρ ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	パワーファクタ α^2/ρ (10^{-6})	ゼーベック係数 α ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)	比抵抗 ρ ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	パワーファクタ α^2/ρ (10^{-6})	
実 施 例	1	n型	Bi-Sn	-186.1	0.85	40.7	-184.6	0.83	41.1	20.6
	2		Bi	-188.4	0.82	43.3	-184.2	0.83	40.9	20.6
	3	p型	Bi-Sn	210.0	1.07	41.2	207.7	1.07	40.3	13.7
	4		Bi	201.5	1.04	39.0	198.8	1.04	38.0	13.7

【0024】表1に示されるように、実施例1～4においては、接合後の熱電変換素子がいづれも熱電特性に優れると共に、熱電変換素子と銅電極間の引張強度は高い値を示している。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の熱電変換モジュールは、熱電変換素子の熱電特性を低下させることなく、銅電極と熱電変換素子とが高い接合強度を有す

る。